

초임계 CO₂를 활용한 레미콘 회수수의 CO₂ 대량 고정화 기술

CO₂ sequestration of concrete slurry water using supercritical CO₂



심상락 Sang-Rak Sim
대진대학교
건축공학과 박사과정
E-mail : simsr@daejin.ac.kr



류동우 Dong-Woo Ryu
대진대학교
건축공학과 교수
E-mail : dwryu@daejin.ac.kr

1. 머리말

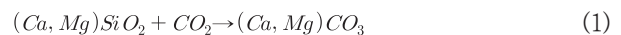
지구온난화 심화로 인한 기후의 급격한 변화가 날로 증가하고 있으며 지속가능한 환경을 유지하기 위하여 지구의 평균온도를 산업화 이전 수준 대비 1.5 °C 이내로 상승을 억제하는 것이 필수적이다. 한편, 국가 온실가스 배출량 관련 통계자료에 의하면 산업부문 온실가스 배출량(2019년 기준) 6억 톤 중 시멘트 산업에 의한 배출량은 3,700만 톤(약 6.3%)으로 산업부문에서 4번째로 온실가스를 다량 배출하고 있다. 이에 따라 저탄소 녹색사회 구현을 위해 2010년 제정한 「저탄소 녹색성장 기본법」을 바탕으로 2030 국가 온실가스 감축 로드맵을 설정하였으며, 최근 탄소중립사회로의 전환을 위하여 2050 탄소중립을 선언하였다.

2030 국가 온실가스 감축 로드맵에 의하면 2030년 국내 온실가스 감축목표는 온실가스 배출전망치(BAU) 대비 37% 감축으로 설정하였으나 최근 국제 사회의 2050 탄소중립 선언 및 국제 감축 동향 등을 고려하여 2018년 배출량 대비 40% 감축으로 대폭 상향하였다. 이와 같이 온실가스 감축목표가 대폭 상향됨에 따라 탄소배출권이 할당되어 있는 시멘트 산업의 온실가스 배출 절감에 대한 대책 마련이 시급한 실정이다.

이에 본 고에서는 국내외 온실가스 배출 저감을 위한 광물탄산화 관련 연구개발 동향 및 콘크리트 제조 시 발생하는 레미콘 회수수를 새로운 CO₂ 고정원으로 하는 Carbon Utilization 고정화 기술에 관하여 소개하고자 한다.

2. 국외의 온실가스 배출 저감을 위한 최근 연구개발 동향

전 세계적으로 지구온난화 문제를 해결하기 위하여 CO₂를 포집하고 탄산염 광물의 형태로 화학적 결합을 유도하여 유효자원으로 활용하는 광물탄산화 기반 Carbon Capture and Utilization(CCU) 기술이 주목받고 있다. 광물탄산화의 기본적인 메커니즘은 칼슘 혹은 마그네슘과 같은 금속을 포함하는 화합물과 CO₂가 반응하여 불용성의 탄산염을 생성하는 것으로 <식 1>과 같다.



일본의 경우 교토의정서 약속의 이행을 실현하기 위하여 2003년에 NEDO(New Energy and Industrial Development Organization, 신에너지·산업기술종합개발기구)를 설립하였으며, 탄산염이나 콘크리트에 CO₂를 고정화하고 유효이용하는 기술을 개발하기 위하여 민간기업과 연계하여 2020년부터 5건(연구예산 : 약 426억원)의 연구개발을 실시하고 있다.

또한 미국, 영국 등에서도 CO₂를 활용하여 다양한 탄소화합

물로서 재이용하는 카본 리사이클 2차 제품이 개발되어 실용화되고 있다.

한편 국내의 경우 순환골재의 pH 저감을 위해 CO₂와 교환시켜 탄산화를 기대하거나, 산업부산물 등에 CO₂를 영구 고정화하여 유효이용하는 기술 개발에 관한 연구가 수행된 이력이 있다. 국내외 온실가스 배출 저감을 위한 연구개발 동향 분석을 [표 1]에 나타내었다.

[표 1] 국내외 온실가스 배출 저감을 위한 연구개발 동향 분석

기술 분류	내용
광물탄산화를 통한 탄산염 기반 2차 제품 개발	<ul style="list-style-type: none"> ■ 정의 <ul style="list-style-type: none"> - 칼슘, 마그네슘 등을 함유한 금속산화물과 CO₂를 반응시켜 탄산염 형태로 영구 고정화한 반응생성물을 활용하여 2차 제품을 개발하는 기술 ■ 해당 기술 <ul style="list-style-type: none"> - GreenOre/미국/Columbia 대학, GreenOre Clean Tech - Carbon Capture Machine(CCM)/영국/Carbon Capture Machine - Mineral Carbonation/호주/Mineral Carbonation International ■ 해당 연구과제 <ul style="list-style-type: none"> - 화석연료 배출가스의 CO₂를 미세 미스트 기술에 의해 회수, CO₂를 원료로 하는 탄산염 생성기술의 연구개발/일본/2020~2022 - 해수 및 폐함수를 이용한 유기물병산 CO₂ 고정화 기술의 연구개발/일본/2020~2021 - 건설폐기물 및 산업부산물에 액상 촉진탄산화 기술을 적용한 pH 저감형 건설자재 개발/국내/건설기술연구/2013~2016
건설폐기물 이용 CO ₂ 고정화 기술	<ul style="list-style-type: none"> ■ 정의 <ul style="list-style-type: none"> - 순환골재, 페콘크리트 등의 Ca²⁺이온 혹은 CaO 성분에 CO₂를 반응시켜 탄산염 형태로 영구 고정화하는 기술 ■ 해당 기술 <ul style="list-style-type: none"> - Blue Planet/미국/Stanford 대학, Blue Planet Ltd. ■ 해당 연구과제 <ul style="list-style-type: none"> - 「마이크로파에 의한 CO₂ 흡수 소결체의 연구개발」-Triple C Recycle(CO₂-Tricom)의 개발/일본/2020~2022 - 페콘크리트 등 산업폐기물 중의 칼슘 등을 이용한 가속탄산염화 프로세스의 연구개발/일본/2020~2024 - 시멘트계 폐재를 활용한 CO₂ 고정 프로세스 및 부산물의 건설분야로의 이용기술의 연구/일본/2020~2022 - 초임계이산화탄소(Supercritical Carbon Dioxide)를 활용한 페콘크리트 및 순환골재의 pH 8.5 이하 중성화 처리기술 개발/국내/국토교통기술촉진연구/2016~2018 - 산업부산물을 활용한 습식 순환골재 표면개발(pH 8 및 흡수율 5% 이하)과 콘크리트 적용기술 개발/국내/국토교통기술촉진연구/2015~2017 - 순환골재의 환경처리를 위한 pH 저감장치 및 공정기술 개발/국내/산학연협력기술개발/2011~2013 - pH 7 저감 건식 순환골재의 대량생산 공정 실증화 및 순환골재 현장적용 독성평가/국내/미래유망녹색환경기술산업화촉진/2013~2015 - 순환골재의 pH 저감기술 실증화/국내/2010~2011 - 순환골재의 pH저감 기술 개발/국내/산학연협력기술개발/2015~2016
촉진탄산화 양생을 통한 2차 제품 제조 기술	<ul style="list-style-type: none"> ■ 정의 <ul style="list-style-type: none"> - 시멘트·콘크리트 등의 2차 제품 제조 시 촉진 탄산화 과정을 통해 표면이 개질되어 내구성을 향상시킨 2차 제품 제조기술 ■ 해당 기술 <ul style="list-style-type: none"> - Solidia/미국/Solidia Technologies - CarbonCure/캐나다/CarbonCure Technologies - Carbon Upcycling UCLA/미국/Carbon Upcycling UCLA ■ 해당 연구과제 <ul style="list-style-type: none"> - 석탄화력발전소 애시를 활용한 대기오염물질 저감 다공체 제조 및 활용기술 개발/국내/청정화력핵심기술개발/2018~2021 - CO₂ 양생에 따른 시멘트계 제품의 성능 영향 연구/국내/일반연구자지원/2013~2015 - 제철슬래그 활용 이산화탄소 영구포집 시멘트 복합체 기술개발/국내/국토교통기술촉진연구/2017~2018

2.1 초임계 CO₂를 활용한 시멘트계 재료의 광물탄산화

일반적인 CO₂의 탄산염 전환은 대기 중의 일반온도 및 압력에서는 반응이 매우 느려 효율적이지 못하기 때문에 최근에는 광물탄산화 반응을 극대화하기 위하여 초임계 CO₂를 활용한 광물탄산화에 대한 연구가 증가하고 있는 추세이다.

초임계 CO₂란 CO₂를 31.1℃, 73.8bar의 임계점 이상에서 초임계유체(Supercritical Fluid) 상태로 처리한 것으로 밀도와 용해력은 액체와 같은 성질을 가지며 점도, 확산도 및 열전도도는 기체와 같은 성질을 가지는 유체를 말한다(<그림 1> 참조).

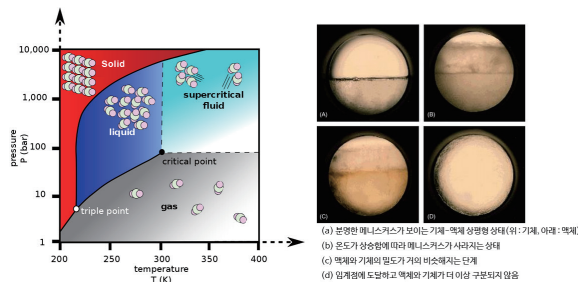
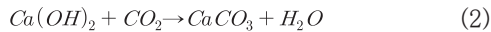


그림 1. 초임계 CO₂의 온도 압력 구간

시멘트의 경우 수화반응에 의해 C-S-H gel, Ca(OH)₂ 등이 생성되며 이러한 수화생성물의 경우 CO₂와의 반응을 통해 CO₂의 고정화가 가능하다.

시멘트계 재료의 CO₂ 고정에 관한 기본적인 메커니즘은 수화생성물에 존재하는 칼슘 성분과 CO₂가 반응하여 탄산염을 생성하는 것으로 Ca(OH)₂ 및 C-S-H gel의 탄산화 과정을 <식 2> 및 <식 3>에 나타내었다.



시멘트계 재료를 대상으로 pH 저감 혹은 CO₂ 고정화를 목적으로 초임계 CO₂를 활용한 광물탄산화 연구가 다수 보고되고 있다.

Park Jeong-Won(2018년) 및 Park Solmoi(2021년)의 경

우 순환골재의 중성화를 위한 기초적 연구로서 수화된 시멘트의 초임계 CO₂ 탄산화 반응을 연구하였다. 연구결과 초임계 CO₂ 상태에서는 2시간의 반응으로 온도 및 압력조건에 관계없이 완전 탄산화에 도달하였으며, 100g의 시멘트 당 45~54g의 CO₂가 고정되었다고 보고하였다.

한편 시멘트계 재료의 경우 고농도 CO₂ 제어환경에서의 탄산화를 통해 재료의 역학적 성능 및 환경적 영향의 관점에서 이점을 얻을 수 있으며 이를 능동적 탄산화(active carbonation)이라 일컫는다. L. Fernandez-Carrasco(2008년)는 보다 안정적이고 내구성 있는 재료의 개발을 위해 칼슘 알루미늄 시멘트(CAC)를 대상으로 초임계 CO₂ 탄산화를 통한 압축강도 및 다공성을 측정하였으며, 연구 결과 탄산화 양생을 통해 탄산염 및 수산화 알루미늄의 대량 침전으로 다공성은 감소하고 압축강도는 증가하는 것을 확인하였다. 또한 Carlos A. Garcia-Gonzalez(2006, 2008년)의 경우 혼화재료의 혼입 유무에 따른 포틀랜드 시멘트 페이스트의 초임계 CO₂에 의한 탄산화 양생을 연구하였다. 연구결과 초임계 CO₂ 탄산화 이후 혼화재료가 혼입되지 않은 포틀랜드 시멘트 페이스트의 경우 총 공극량이 감소하였으나 혼화재료가 혼입된 경우에는 총 공극량이 증가하는 결과를 확인하였다.

위에서 언급한 대다수의 연구에서 온도조건은 80℃이내, 압력조건은 150 bar 이내로 설정하였으며, 일부 연구에서는 온도조건 200℃, 압력조건 200 bar의 실험조건으로 수행한 연구도 존재하였다. 기존 연구결과를 종합해보면 초임계 CO₂를 활용한 광물탄산화의 경우 초임계 상태에서는 온도의 영향에 큰 차이가 없었으며 압력이 증가함에 따라 탄산화 효율이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

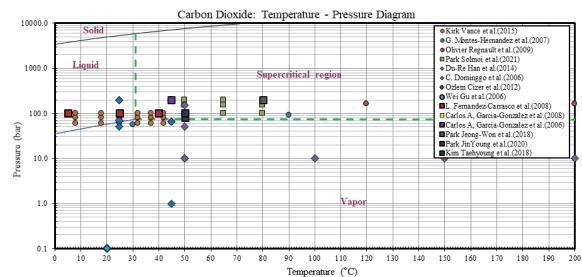


그림 2. 초임계 CO₂를 활용한 광물탄산화 기존 연구동향

3. 초임계 CO₂를 활용한 레미콘 회수수(상징수)의 CO₂ 대량 고정(소비)화를 위한 기초적 특성 평가

3.1 개요

콘크리트 생산 과정에서 레미콘 회수수는 필연적으로 발생하게 된다. 레미콘 회수수는 레미콘 공장에서 트럭 애지테이터, 배치플랜트의 믹서 등에서 부착된 콘크리트의 세척 및 건설현장 요구사항을 충족하지 않거나 초과 주문 등으로 반환된 반송·잉여 콘크리트를 의미한다. 일반적으로 레미콘 회수수의 경우 미수화 시멘트 성분에 기인한 Ca²⁺ 성분을 다량 함유하고 있어 CO₂ 대량 고정화 재료로의 활용가능성이 매우 높을 것으로 기대되고 있다.

이에 본 장에서는 콘크리트 제조 시 발생하는 레미콘 회수수를 새로운 CO₂ 고정원으로 하는 Carbon Utilization 고정화 기술 개발을 위한 기초적 연구결과를 소개하고자 한다.

3.2 실험방법

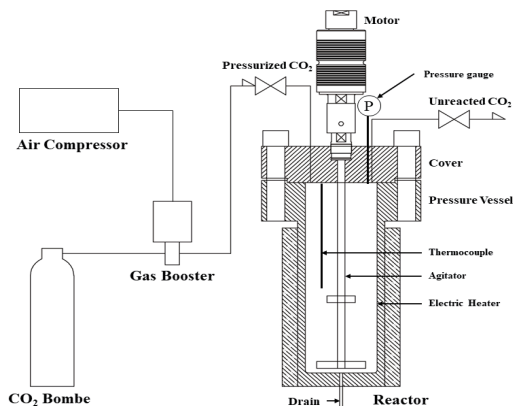
본 연구에서는 초임계 CO₂를 활용한 레미콘 회수수(상징수)의 CO₂ 대량 고정화 기술을 실현하기 위하여 초임계 CO₂ 반응장치를 설계하였으며, 개념도 및 설치예시는 <그림 3>과 같다. 초임계 CO₂ 반응장치의 경우 가스부스터와 반응용기로

구성되어 있다. 반응용기에는 온도조절을 위한 가열판 및 교반기가 설치되어 있으며 온도센서와 압력계이저를 통해 온도와 압력 측정이 가능하도록 하였다. 가스부스터는 에어컴프레셔와 연결되어 있으며 CO₂ 가스를 고압으로 반응기 내부로 가압하여 초임계 CO₂ 상태를 유지시켜주는 역할을 한다.

초임계 CO₂ 반응장치의 최고 작동 온도 및 압력은 각각 80 °C, 200 bar이며 반응용기의 내부용적은 4L로 설계하였다. 또한 교반기는 최대 400rpm 내에서 회전수 조절이 가능하도록 설계하였다.

초임계 CO₂를 활용한 탄산화 실험은 다음과 같이 수행하였다.

- (1) 반응기 내부에 슬러지 고형분율을 5%로 조절한 레미콘 회수수 샘플을 투입한 후 반응기를 조립한다.
- (2) 전기가열판을 작동시킨 후 반응기 내부가 목표온도에 도달하면 CO₂를 목표압력까지 주입한다.
- (3) 반응기 내부에 주입된 CO₂가 목표압력에 도달하면 교반기를 200 rpm으로 작동시키고 정해진 반응시간동안 온도와 압력을 유지하며 축진 탄산화를 실시한다.
- (4) 정해진 반응시간이 경과하면 CO₂를 배출한 후 반응기를 해체하여 샘플을 회수한다.
- (5) 샘플은 상징수와 고형분을 분리한 후 고형분을 105 °C 항량이 될 때까지 건조를 실시한다.
- (6) 절건이 된 고형분은 pH, SEM, XRD 및 TG-DTA 분석을 실시하여 탄산화 반응의 정도를 정량 평가한다.



(a) 초임계 CO₂ Reactor 개념도



(b) 초임계 CO₂ Reactor 설치 예시

그림 3. 초임계 CO₂ Reactor 개념도

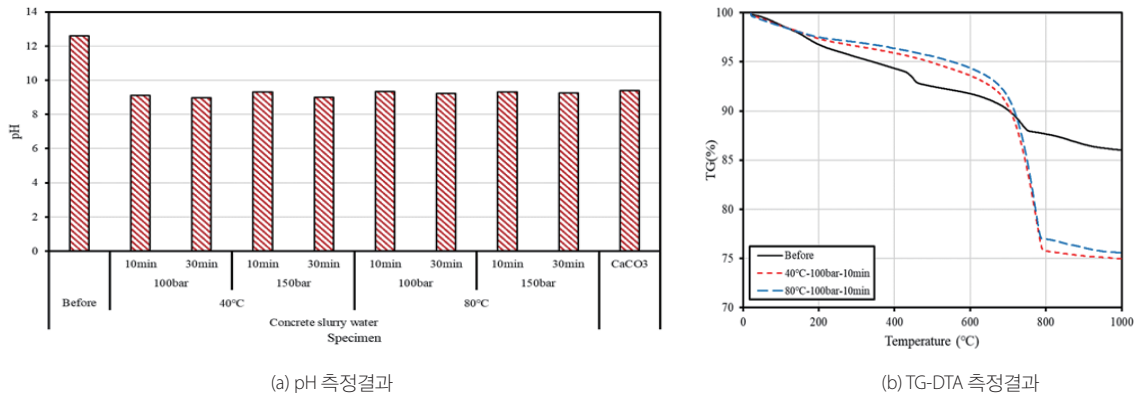


그림 4. 화학적 성분 분석

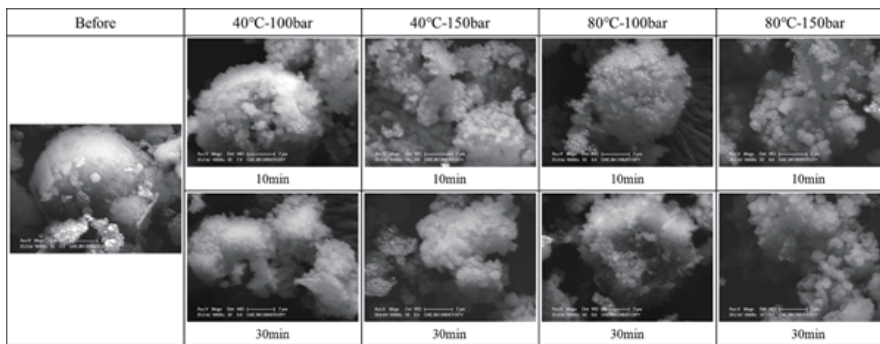


그림 5. SEM 측정결과

3.3 실험결과

초임계 CO₂ 탄산화 전·후 실험결과를 <그림 4> 및 <그림 5>에 나타내었다. 반응 전 상징수 및 레미콘 슬러지 고형분 모두 pH 12 이상으로 측정되었으며, 반응 후 레미콘 슬러지 고형분의 경우 pH 9~9.3의 범위에서 측정되었다. 일반적으로 고순도의 CaCO₃의 pH는 9.4로 알려져 있으며 초임계 CO₂ 탄산화 후 반응생성물의 경우 pH가 9.0~9.3의 범위로 측정되고 CaCO₃로 전환된 것으로 판단된다.

TG-DTA 결과에서도 반응 전 시료에서는 Ca(OH)₂의 중량감소와 CaCO₃의 중량감소가 소량 확인되었으나, 초임계 CO₂ 탄산화 후 시료에서는 CaCO₃의 중량감소만 확인되어 완전탄산화가 진행됨을 확인할 수 있었다.

또한 SEM 측정결과 반응 전 레미콘 슬러지 고형분 입자는

표면에 결정층이 없는 구형의 형태를 띠고 있었으나 초임계 CO₂에 의한 탄산화 반응 후 레미콘 슬러지 고형분은 온도, 압력, 반응시간에 관계없이 입자 표면에 미세결정층이 생성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 초임계 CO₂에 의해 탄산화가 진행된 것으로 판단된다.

4. 맺음말

본 고에서는 시멘트 산업의 CO₂ 배출량 삭감을 목표로 초임계 CO₂ 반응을 활용하여 콘크리트 제조 시 발생하는 레미콘 회수수를 새로운 CO₂ 고정원으로 하는 Carbon Utilization 고정화 기술 개발에 관하여 소개하였다. 연구결과 레미콘 회수수의 경우 초임계 CO₂ 탄산화에 의해 CO₂의 고정화가

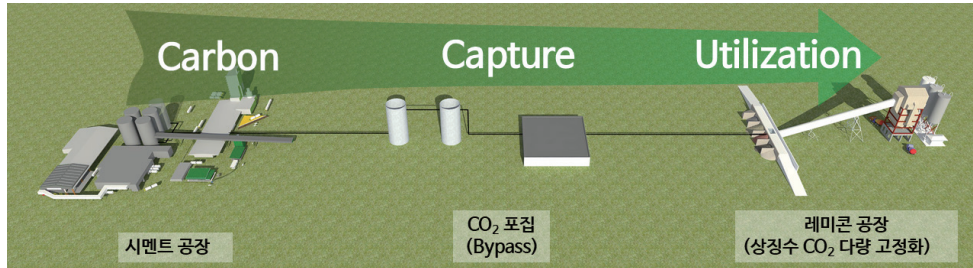


그림 6. 시멘트 공장 - 레미콘 공장 Bypass를 통한 CO₂ 고정화 기술 개념도

가능하여 새로운 CO₂ 고정원으로 활용하기에 충분하다고 판단된다. 향후 <그림 6>에 나타난 바와 같이 시멘트 공장에서 배출되는 CO₂의 Bypass를 통해 레미콘 공장의 회수수와 연계한 초임계 CO₂ 광물탄산화 기술이 상용화된다면

지구온난화와 관련하여 시멘트/레미콘 산업에서의 온실가스 배출 저감 뿐만 아니라 전 산업분야에서의 온실가스 배출 저감 실현을 통한 탄소중립을 실현할 수 있을 것으로 판단된다.

참고문헌

1. Branko Savija 외 1인, Carbonation of cement paste: Understanding, challenges, and opportunities, *Construction and Building Materials*, Vol. 117, 2016.
2. 국립 연구개발 법인 신에너지·산업기술종합개발기구(일본), 탄산염이나 콘크리트에 CO₂를 고정화하고 유효이용하는 기술개발 5테마에 착수, NEDO, 2020.07.14.
3. 독립행정법인 석유천연가스·금속광물자원기구(일본), 해외 카본 리사이클 기술 실현가능성 조사, 令和元年度JOGMEC石炭開発部成果報告会, 2020.08.26
4. Park Solmoi 외 4인, Reaction of hydrated cement paste with supercritical carbon dioxide, *Construction and Building Materials*, Vol. 281, 2021.
5. 박정원 외 3인, 초임계 이산화탄소에 의한 시멘트 페이스트의 중성화 반응 메커니즘, *한국건축시공학회 논문집*, Vol. 18, No. 5, 2018.
6. 김태형 외 5인, 초임계이산화탄소-물-골재 반응을 이용한 페모르타르와 순환골재의 중성화 처리, *자원환경지질*, Vol. 51, No. 4, 2018.
7. Jinyoung Park 외 4인, Accelerated Carbonation of Recycled Aggregates Using the Pressurized Supercritical Carbon Dioxide Sparging Process, *Minerals*, Vol. 10, 2020.
8. L. Fernandez-Carrasco 외 1인, Supercritical carbonation of calcium aluminate cement, *Cement and Concrete Research*, Vol. 38, 2008.
9. Carlos A. García-González 외 6인, Modification of Composition and Microstructure of Portland Cement Pastes as a Result of Natural and Supercritical Carbonation Procedures, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 45, 2006, pp. 4985~4992.
10. Carlos A. García-González 외 6인, New insights on the use of supercritical carbon dioxide for the accelerated carbonation of cement pastes, *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 43, 2008.
11. NGMS 국가온실가스 종합관리시스템

담당 편집위원 : 박원준(강원대학교)